

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-245202

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

C01B 3/56

(21)Application number : 09-063830

(71)Applicant : JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

(22)Date of filing : 03.03.1997

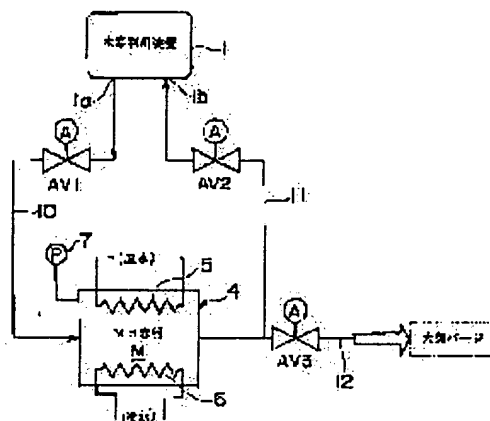
(72)Inventor : SATO MASAKAZU
TAKEDA HARUNOBU
SATO YUKIO
WAKIZAKA YUICHI

(54) PURIFICATION OF HYDROGEN GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problems of a batch process for the purification of hydrogen gas comprising the increase in the initial discharging amount, the lowering of the recovery of hydrogen and the unstable purging amount and the problems of flow process comprising the increase in the hydrogen content of the purge gas caused by the constant purging in the absorbing step to deteriorate the hydrogen recovery.

SOLUTION: This hydrogen purification process comprises the absorption operation to introduce hydrogen gas containing impurity gases into a hydrogen recovery vessel 4 to cause the occlusion of the hydrogen gas in a cooled hydrogen-occlusion alloy M, the releasing operation to stop the introduction of hydrogen gas and release the hydrogen gas rich in the impurity gas from the hydrogen recovery vessel to the outer atmosphere while keeping the pressure in the hydrogen recovery vessel 4 to a level exceeding the dissociation equilibrium pressure of hydrogen gas, the repetition of the absorption operation plural times interposing the releasing operation therebetween, the purging operation to release the occluded hydrogen by heating the hydrogen-occlusion alloy M and discharge the hydrogen gas rich in impurity gas from the hydrogen recovery vessel 4 and the recovering operation to stop the purge and recover the high-purity hydrogen gas released from the heated hydrogen-occlusion alloy M.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(51) Int.Cl.⁶

C 0 1 B 3/56

識別記号

F I

C 0 1 B 3/56

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-63830

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月3日

(71) 出願人 000004215

株式会社日本製鋼所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72) 発明者 佐藤 将一

北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内

(72) 発明者 竹田 晴信

北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内

(72) 発明者 佐藤 幸雄

北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内

(74) 代理人 弁理士 前田 宏之

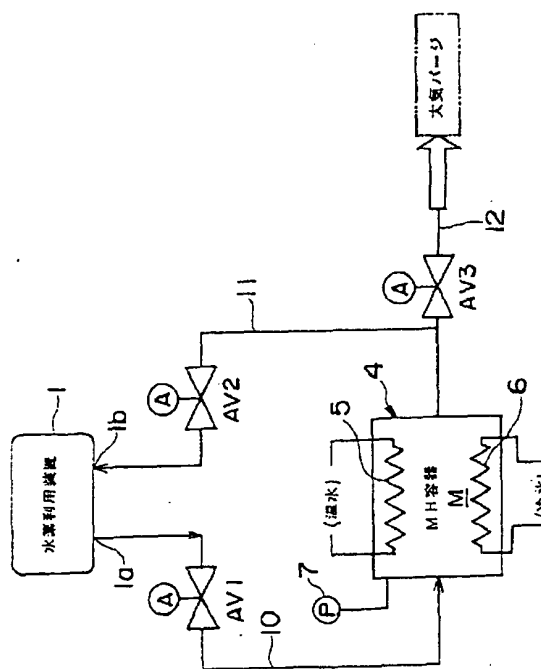
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素ガス精製方法

(57) 【要約】

【課題】 バッチ式は、初期放出量が多くなり、水素回収率が低下すると共に、バージ量が不安定である。フロー式は、吸収工程において、常時、バージするため、バージガス中の水素含有量が多くなる傾向を呈して水素回収率に劣る。

【解決手段】 不純ガスを含む水素ガスを水素回収容器4に導き、冷却させた水素吸蔵合金Mに水素を吸蔵させる吸収操作を行い、次いで、水素ガスの導入を止めると共に、水素回収容器4内を水素ガス解離平衡圧を超える圧力のままとして、水素回収容器内の不純ガスを多く含む水素ガスを外部に放出させる放出操作を行い、吸収操作を放出操作を挟んで少なくとも複数回行つた後、水素吸蔵合金Mを加熱させて吸蔵させた水素を放出させ、水素回収容器4内の不純ガスを多く含む水素ガスを外部に放出させるバージ工程を行い、その後、バージを止めると共に、加熱状態の水素吸蔵合金Mから放出される高純度の水素ガスを放出回収させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 不純ガスを含む水素ガスを不純水素ガスライン(10)から水素回収容器(4)に導き、該水素回収容器(4)内の冷却させた水素吸蔵合金(M)に水素を吸蔵させる吸収操作を行い、次いで、不純水素ガスライン(10)からの水素ガスの導入を止めると共に、該水素回収容器(4)内を水素ガス解離平衡圧を超える圧力のままとして、水素回収容器(4)内の不純ガスを多く含む水素ガスをバージガスライン(12)から外部に放出させる放出操作を行い、該吸収操作を放出操作を挟んで少なくとも複数回行つた後、該水素回収容器

(4)内の水素吸蔵合金(M)を加熱させ、該水素吸蔵合金(M)に吸蔵させた水素を放出させ、水素回収容器(4)内の不純ガスを多く含む水素ガスをバージガスライン(12)から外部に放出させるバージ工程を行い、その後、バージガスライン(12)からの放出を止めると共に、加熱状態の水素吸蔵合金(M)から放出される高純度の水素ガスを精製ガスライン(11)から放出回収させることを特徴とする水素ガス精製方法。

【請求項2】 水素回収容器(4)内の圧力を検出する圧力検出手段(7)を設け、放出操作を、水素回収容器(4)内の圧力が所定の設定値に達した後に開始し、所定時間が経過するまで続けることを特徴とする請求項1の水素ガス精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不純ガスを含む水素ガスから不純ガスを除去して高純度水素ガスを得るための水素ガス精製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその課題】従来の水素ガス精製方法として、バッチ式とフロー式とが知られている。この種の従来のバッチ式としては、例えば特開平7-267607号公報に記載されるものが知られている。この水素ガス精製方法は、水素源からの水素を水素回収容器に導き、水素回収容器内の冷却した水素吸蔵合金に吸蔵させる。この水素吸蔵合金に水素を吸蔵させる吸収工程では、不純ガスは、濃縮されながら水素吸蔵合金の周囲に次第に溜まる。水素吸蔵合金に十分な水素が吸収されたなら、水素源からの供給を停止した後、水素回収容器内の水素吸蔵合金を加熱し、水素吸蔵合金から水素を放出させる。この水素放出の初期に、水素吸蔵合金から水素が放出される圧力を利用して容器内の不純ガスをバージしている。

【0003】しかしながら、このような従来のバッチ式の水素ガス精製方法にあつては、水素吸蔵合金を必ず加熱しながら不純ガスをバージするため、初期放出量が多くなり、水素回収率が低下する傾向にある。また、加熱時の水素放出量は、水素吸蔵合金の能力の如何によつて異なるため、バージ量が不安定であるという技術的課題

があつた。加えて、水素吸蔵合金には、水素を吸蔵させる吸収工程において、水素吸蔵合金の周囲に不純ガスが次第に溜まつて周囲の水素純度が低くなつた場合、水素吸蔵量が低下するという性質がある。これにより、水素吸蔵合金の水素吸収能力が十分に活かされない状態となり、その結果、早期に水素吸蔵合金の冷却状態から加熱状態への切り換えが必要になり、熱効率に劣るのみならず、水素ガスの精製に長時間を要することになつている。

【0004】また、従来のフロー式としては、特公平6-49561号公報に記載されるものが知られている。この水素ガス精製方法は、水素吸蔵合金に水素を吸蔵させる吸収工程において、水素源からの不純ガスを含む水素を水素回収容器に注入しながら、同容器の排出口から細孔を通して連続的に不純ガスを含む水素を放出させ、その後、水素ガスを脱着させることを特徴としている。

【0005】しかしながら、このような従来のフロー式の水素ガス精製方法にあつては、水素吸蔵合金を冷却する吸収工程において、常時、不純ガスをバージするため、バージガス中の水素含有量が多くなる傾向を呈して水素回収率が劣るのみならず、細孔を形成するための絞り配管等が必要となつて構造が複雑になる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような従来の技術的課題に鑑みてなされたものであり、その構成は次の通りである。請求項1の発明は、不純ガスを含む水素ガスを不純水素ガスライン10から水素回収容器4に導き、該水素回収容器4内の冷却させた水素吸蔵合金Mに水素を吸蔵させる吸収操作を行い、次いで、不純水素ガスライン10からの水素ガスの導入を止めると共に、該水素回収容器4内を水素ガス解離平衡圧を超える圧力のままとして、水素回収容器4内の不純ガスを多く含む水素ガスをバージガスライン12から外部に放出させる放出操作を行い、該吸収操作を放出操作を挟んで少なくとも複数回行つた後、該水素回収容器4内の水素吸蔵合金Mを加熱させ、該水素吸蔵合金Mに吸蔵させた水素を放出させ、水素回収容器4内の不純ガスを多く含む水素ガスをバージガスライン12から外部に放出させるバージ工程を行い、その後、バージガスライン12からの放出を止めると共に、加熱状態の水素吸蔵合金Mから放出される高純度の水素ガスを精製ガスライン11から放出回収させることを特徴とする水素ガス精製方法である。請求項2は、水素回収容器4内の圧力を検出する圧力検出手段7を設け、放出操作を、水素回収容器4内の圧力が所定の設定値に達した後に開始し、所定時間が経過するまで続けることを特徴とする請求項1の水素ガス精製方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明の1実施の

形態に係る水素ガス精製装置を示す。図中において符号1は水素源である水素利用装置であり、高純度の水素ガスを使用し、使用後に精製すべき不純水素ガスを排出する。水素利用装置1から排出される不純水素ガスには不純ガス、例えば窒素、二酸化炭素、酸素、メタン等が含まれている。この水素利用装置1の水素出口1aには、開閉機能を有する第1バルブAV1を備える不純水素ガスライン10により、MH容器からなる水素回収容器4が接続される。また、水素利用装置1の水素入口1bは、開閉機能を有する第2バルブAV2を備える精製ガスライン11により、水素回収容器4の水素出口に接続されている。

【0008】更に、水素回収容器4の水素出口には、開閉機能を有する第3バルブAV3を備えるバージガスライン12が接続されている。このバージガスライン12の先端は、大気に開放されているが、他の容器に接続して不純ガスを回収することも可能である。

【0009】水素吸蔵合金Mを利用する水素回収容器4は、内部に水素吸蔵合金M（金属水素化物）を収容し、水素吸蔵合金Mを加熱する加熱装置5及び冷却する冷却装置6をそれぞれ備える。7は圧力検出手段（圧力計）であり、水素回収容器4内の圧力を検出することができる。圧力検出手段7により、水素回収容器4内の圧力が設定値にまで上昇したことを検出する。この設定値は、通常、水素吸蔵合金Mの水素吸蔵がほぼ飽和に達し、水素回収容器4内が水素利用装置1内の圧力とほぼ一致した圧力とする。加熱装置5は、通常、熱媒体通路に温水を導入して構成され、冷却装置6は、通常、熱媒体通路に冷水を導入して構成される。水素吸蔵合金Mは、水素ガスと反応し、可逆的に水素ガスを吸収又は放出するが、この反応はプラトー領域における水素平衡圧力-温度特性（P-T特性）に基づいて行われ、水素解離平衡圧力における温度条件から、冷却装置6によつて低温度に冷却すれば水素ガスを吸蔵し、加熱装置5によつて高温度に加熱すれば水素ガスを放出する。一方、温度が一定の場合には、水素解離平衡圧（プラトー圧）よりも低い圧力で水素ガスが放出される。

【0010】次に、水素ガス精製方法について説明する。水素利用装置1内の水素に不純水素ガスが生じるため、定期的に吸収工程を行う。吸収工程は、吸収操作と放出操作とからなる。吸収操作では、第1バルブAV1を開き、他の第2、第3バルブAV2、AV3を閉じる。これにより、水素利用装置1内の不純水素ガスが不純水素ガスライン10及び第1バルブAV1を通過して水素回収容器4に流入する。このとき、冷却装置6を作動させて水素吸蔵合金Mを冷却することにより、水素が水素吸蔵合金Mに吸蔵され、不純ガスが水素吸蔵合金Mの周囲の空隙部に次第に溜まる。

【0011】この吸収操作を行い、窒素、二酸化炭素等の不純ガス分が水素吸蔵合金Mの周囲に次第に溜まり、

水素吸収量が減ることにより、水素回収容器4内の圧力が上昇する。この圧力上昇を圧力検出手段7によつて検出し、水素回収容器4内の圧力が所定の設定圧力に達したなら、第1バルブAV1を閉じると共に、第3バルブAV3を所定時間だけ開き、水素回収容器4内の不純ガスを多く含む水素ガスをバージガスライン12から外部に放出させる放出操作を行う。その際、冷却装置6は、作動を継続させて水素吸蔵合金Mを冷却し続け、圧力低下に伴つて水素吸蔵合金Mから水素ガスが放出されることを確実に防止することが望ましいが、冷却装置6を一時的に停止させることは可能である。一方、加熱装置5は、作動を停止させたままとする。要するに、水素吸蔵合金Mを水素解離平衡圧（プラトー圧）を超える圧力の状態のままとし、水素吸蔵合金Mからの水素の放出を抑制しておく。

【0012】これにより、水素吸蔵合金Mの周囲に溜まつた比較的高圧の不純ガスが、バージガスライン12から外部（大気）に放出され、水素回収容器4内の圧力がガスバージ量により低下する。バージガスライン12からの不純ガスを大気に放出させる場合には、設定圧力に達した水素回収容器4内圧力と大気圧の一定差圧の状態から所定時間だけ不純ガスをバージさせることになるため、バージガスの流出量が安定化する。水素ガス精製のためのバージガス量が安定化する理由は、水素回収容器4内の設定圧力と大気圧との一定差圧が、水素吸蔵合金Mの水素処理能力に影響されないところにある。

【0013】第3バルブAV3を開いて所定時間が経過し、水素回収容器4内の圧力が低下したなら、第3バルブAV3を閉じて放出操作を終えると共に、第1バルブAV1を再度開く。冷却装置6は、作動を継続させる。これにより、水素吸蔵合金Mの周囲の不純ガスが減少した状態で、再度の吸収操作が実行される。吸収操作の継続により、水素回収容器4内の圧力が再度設定圧力にまで上昇したなら、必要に応じて上述した水素回収容器4内の不純ガスの放出操作を行つた後、水素吸蔵合金Mへの水素吸蔵、つまり吸収操作を行わせる。しかして、不純ガスの放出操作により、水素吸蔵合金Mの水素吸蔵能力が周囲の不純ガスの影響で次第に低下することが良好に防止され、水素吸蔵合金Mによる安定的な水素吸蔵作用が確保され、水素回収容器4の性能低下をもたらし難い。このようにして水素吸蔵合金Mに十分な水素が吸蔵されたなら、冷却装置6を停止すると共に、第1バルブAV1を閉じて吸収工程を終了し、バージ工程に移行する。水素吸蔵合金Mに十分な水素が吸蔵されたことも、水素回収容器4内の圧力が設定圧力にまで上昇したことから知ることができる。

【0014】バージ工程では、加熱装置5を作動させると共に、第3バルブAV3を開き、水素吸蔵合金Mからの水素放出を図りながら、水素吸蔵合金Mの周囲に吸収されずに溜まつていた不純ガスをバージガスライン12

から外部（大気）に放出させる。加熱装置5の作動によつて水素吸蔵合金Mから水素が放出されながら、水素吸蔵合金Mの周囲の不純ガスが水素回収容器4から押し出される。このようにして水素回収容器4内の不純ガスが十分に放出されたなら、第3バルブAV3を閉じると共に、放出工程に移行する。

【0015】放出工程では、加熱装置5を作動させたままで、第2バルブAV2を開き、加熱された水素吸蔵合金Mから放出される純粋な水素を精製ガスライン11に導き、水素入口1bから水素利用装置1に流入させる。このようにして水素吸蔵合金Mから純粋な水素が十分に放出されたなら、加熱装置5を停止させると共に、第2バルブAV2を閉じ、放出工程を終了する。水素吸蔵合金Mから水素が十分に放出されたことは、水素回収容器4内の圧力が低下することで知ることができる。

【0016】このように、水素利用装置1から排出された水素ガスを精製後に元の水素利用装置1に還流させることができることは勿論、別の水素利用装置1に還流させることもできる。また、不純ガスを有する水素ガス *

*は、水素利用装置1に代えてその他の水素源から導くことも可能である。

【0017】表1には、各バルブAV1、バルブAV2、バルブAV3の開閉操作、圧力検出手段7、加熱装置5及び冷却装置6の作動を示す。黒塗り部分は、各バルブAV1、AV2、AV3が開状態、水素回収容器4内が設定圧力並びに加熱装置5又は冷却装置6が作動状態を示し、白塗り部分は、各バルブAV1、AV2、AV3が閉状態、水素回収容器4内が設定圧力未満並びに加熱装置5又は冷却装置6が非作動状態を示す。同表から分かるように、吸収工程では、冷却装置6を作動させて水素吸蔵合金Mを冷却しながら第1バルブAV1のみを開いた吸収操作（表1に①で示す）を行う。これにより、水素利用装置1内の不純水素ガスが不純水素ガスライン10及び第1バルブAV1を通過して水素回収容器4に流入し、冷却された水素吸蔵合金Mに吸収されると共に、水素吸蔵合金Mの周囲の不純ガスが次第に溜まる。

【0018】

【表1】

	吸収工程	バージ工程	放出工程
第1バルブ AV1	黒	白	黒
第2バルブ AV2	白	黒	黒
第3バルブ AV3	白	黒	黒
圧力検出手段	白	黒	黒
加熱装置	黒	黒	黒
冷却装置	黒	白	白
	① ② ① ② ①		

【0019】水素吸蔵合金Mの周囲の不純ガスが溜まり、圧力検出手段7によつて設定圧に達したことが検出されたなら、放出操作（表1に②で示す）を行う。すなわち、冷却装置6を作動させたままで、第1バルブAV1を閉じ、第3バルブAV3を開く。この放出操作②を予め設定した所定時間行うことにより、水素回収容器4内の圧力が低下したなら、再度、吸収操作①を行う。表1の例では、吸収操作①を3回行い、放出操作②を2回行っているが、吸収操作①は、放出操作②を挟んで少なくとも複数回行えばよい。なお、放出操作②を所定時間行うことに代えて、圧力検出手段7によつて設定圧の下限に達したことが検出された際、放出操作②を終了することも可能である。その場合、放出操作②の開始は、圧力検出手段7によつて設定圧の上限に達したことが検出されたときに行えばよい。

【0020】表2には、比較例としてフロー式の水素ガス精製装置の運転方法について示す。黒塗り部分は、各*

※バルブAV1、AV2、AV3が開状態並びに加熱装置5又は冷却装置6が作動状態を示し、白塗り部分は、各バルブAV1、AV2、AV3が閉状態並びに加熱装置5又は冷却装置6が非作動状態を示す。同表から分かるように、吸収工程では、冷却装置6を作動させて水素吸蔵合金Mを冷却しながら第1、第3バルブAV1、AV3を開き、第2バルブAV2を閉じる。但し、第3バルブAV3には、絞りとしての機能を与えてある。これにより、水素利用装置1内の不純水素ガスが不純水素ガスライン10及び第1バルブAV1を通過して水素回収容器4に流入し、冷却された水素吸蔵合金Mに吸収されると共に、水素吸蔵合金Mの周囲に溜まる不純ガスがバージガスライン12から外部（大気）に継続的に放出される。

【0021】

【表2】

	吸収工程	バージ工程	放出工程
第1バルブ AV1	黒	黒	黒
第2バルブ AV2	白	白	黒
第3バルブ AV3	黒	黒	黒
加熱装置	黒	黒	黒
冷却装置	黒	黒	白

【0022】引き続いて行われるバージ工程では、冷却装置6を停止させて加熱装置5を作動させると共に、第

3バルブAV3のみを大きく開いた状態として、水素吸蔵合金Mの周囲に吸収されずに溜まっていた不純ガスをバージガスライン12から外部(大気)に放出させる。これにより、加熱装置5によつて加熱された水素吸蔵合金Mから水素が放出されながら、水素吸蔵合金Mの周囲の不純ガスが水素回収容器4から押し出される。このようにして水素回収容器4内の不純ガスが十分に放出されたなら、第3バルブAV3を閉じると共に、第2バルブAV2を開いて放出工程に移行する。放出工程では、加熱装置5を作動させたままで、加熱された水素吸蔵合金Mから放出される純粋な水素を精製ガスライン11に導き、水素利用装置1に水素入口1bから流入させる。水素吸蔵合金Mから純粋な水素が十分に放出されたなら、加熱装置5を停止させると共に、第2バルブAV2を閉じ、放出工程を終了する。

【0023】

【発明の効果】以上の説明によつて理解されるように、本発明に係る水素ガス精製方法によれば、次の効果を奏することができる。

(1) 吸収操作及び放出操作を有する1回の吸収工程で、水素吸蔵合金に従来のバッチ式に比してより多くの水素ガスを吸収させることができ、水素精製処理能力を上げることができる。すなわち、水素吸蔵合金に水素を吸蔵させる吸収操作に伴つて水素吸蔵合金の周囲に溜まつた不純ガスが、放出操作を行うことによつて放出されるので、複数回行う吸収操作に際し、水素吸蔵合金の周囲に溜まつた不純ガスに起因して水素吸蔵合金の水素吸蔵能力が低下することが抑制される。これにより、水素吸蔵合金の水素吸収能力が良好に活かされる状態となる。その結果、冷却しながら行う吸収工程に要する時間を著しく延長することなく、多量の水素を水素吸蔵合金に吸収させることができる。加えて、水素吸蔵合金を早期に冷却状態から加熱状態に切り換える必要がなくなり、熱効率に優れるのみならず、水素ガスの精製に要する全体の時間を短くすることが可能になる。

【0024】(2) 放出操作は、水素吸蔵合金を水素ガ

ス解離平衡圧を超える圧力のままとし、水素回収容器内の不純ガスを多く含む水素ガスをバージガスラインから外部に放出させて行なわれ、水素吸蔵合金を加熱する必要がない。従つて、放出操作に伴うバージ量は、水素回収容器内の圧力と放出させる外部の圧力との差圧によつて決定されることになり、水素吸蔵合金の能力の如何に関係しないので、安定化する。加えて、放出操作に伴つて加熱する必要がないので、放出操作に伴う水素放出量の増加が抑制され、水素回収率の低下が防止される。

(3) 放出操作によつて不純ガスがバージされるので、従来のバッチ式に比して、1回の吸収工程完了時の水素回収容器内の不純物濃度が減少することになる。その結果、引き続いて行うバージ工程で不純ガスをバージするのに必要となる水素放出量が減少するのみならず、バージ工程に要する時間が短くなる。

【0025】(4) 吸収工程に際して不純ガスを常時バージする従来のフロー式の水素ガス精製方法と比較して、放出操作により、水素吸蔵合金を水素ガス解離平衡圧を超える圧力のままとするのみならず、放出操作及びバージ工程により、不純ガスを間欠的にバージすることになるため、簡素な構造の水素ガス精製装置を使用し、バージガス中の水素含有量の増加が抑えられる。その結果、水素回収率に優れる。

(5) 請求項2によれば、設定圧力になつた際に所定時間だけ不純ガスをバージするため、操作性に優れるのみならず、不純ガスのバージ量が更に安定し、その分、水素ガスの回収効率が向上する。

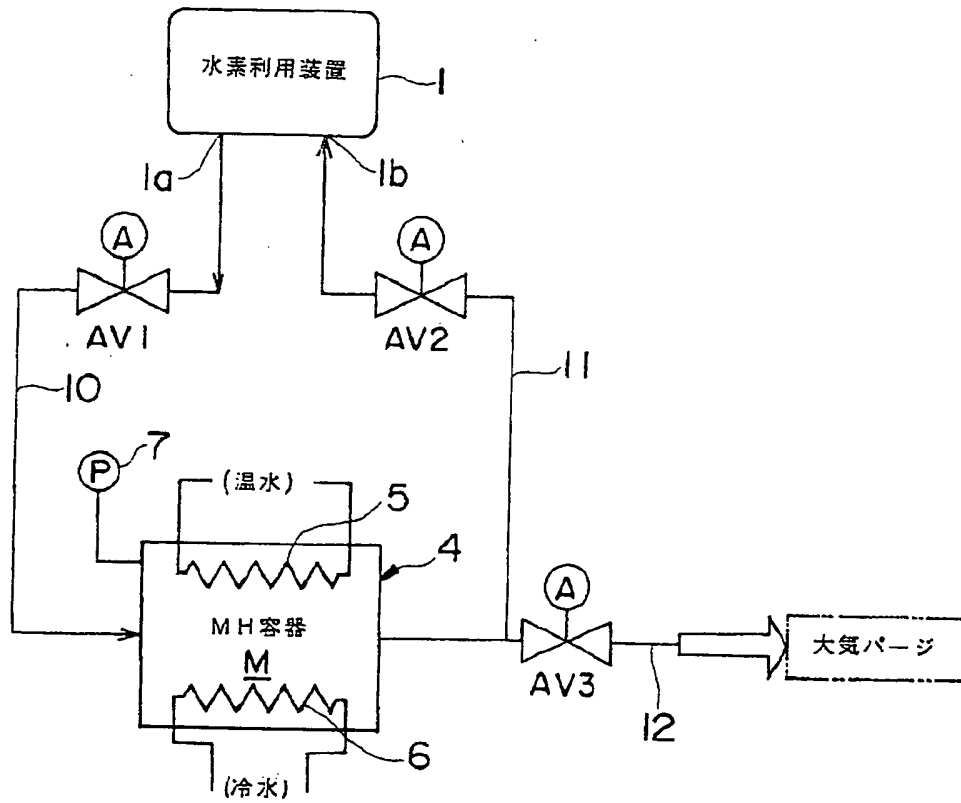
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の1実施の形態に係る水素ガス精製装置を示す概略図。

【符号の説明】

1：水素利用装置、4：水素回収容器、5：加熱装置、6：冷却装置、7：圧力検出手段、10：不純水素ガスライン、11：精製ガスライン、12：バージガスライン、AV1：第1バルブ、AV2：第2バルブ、AV3：第3バルブ、M：水素吸蔵合金。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 脇坂 裕一

北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本
製鋼所内